

**АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАГЕЛЯ С ПРИВИТЫМИ СЛОЯМИ
ХЕЛАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**Е.А. Ващенко, Е.А. Пахнutowa

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Ю.Г. Слизов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: pakhnutovae@mail.ru**ADSORPTION PROPERTIES OF SURFACES SILOCHROM C-120 GRAFTED
ACETYLACETONATE LAYERS OF TRANSITION METALS**E.A. Vaschenko, E.A. Pakhnutova

Scientific Supervisor: Ph., D. Yu.G. Slizhov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: pakhnutovae@mail.ru

Annotation. Studied the adsorption properties of the surface Silipor 200 and chemically modified on the basis of its sorption materials containing acetylacetonates, ethylacetoacetate, malonates of nickel. As test compounds were used n-alkanes (C_6 - C_9) and the adsorbates whose molecules have different electron-withdrawing and electron donating properties. From the experimental data on the retention of adsorbates designed their differential molar heat of adsorption $\bar{q}_{dif, 1}$, change the standard differential molar entropy $\Delta \bar{S}_{Si, c}$ and for polar adsorbates contributions $\Delta \bar{q}_{dif, 1(spec)}$ for energy dispersive and specific interactions.

В практике газовой хроматографии широко применяется модифицирование адсорбентов. Это позволяет направленно изменять химию поверхности хроматографических материалов, что расширяет круг решаемых аналитических задач.

Перспективными модификаторами являются комплексные соединения хелатного типа, ион металла в которых определяет формирование хелатного ансамбля и селективность через донорно-акцепторные взаимодействия, а органический лиганд – высокие кинетические характеристики и термостабильность материала [1,2]. Варьирование состава модифицирующего комплекса, а именно природы лиганда или металла, обеспечивает широкие возможности регулирования термической устойчивости, хроматографических свойств, скорости установления сорбционного равновесия, параметров десорбции и элюирования веществ. В связи с этим, проблема синтеза и исследования свойств хелатсодержащих материалов является актуальной [3].

Объектом исследования в данной работе был выбран SiO_2 марки Силипор 200, химически модифицированный ацетилацетонатом, этилацетоацетатом и малонатом никеля [4]. Параметры пористой структуры и термическая устойчивость исследуемых адсорбентов приведены в табл. 1.

Газохроматографическим методом на исследуемых материалах на основе Силипора изучали адсорбцию различных тестовых соединений: предельных и ароматических углеводородов, кетонов, спиртов, нитросоединений. Исследования проводили на газовом хроматографе «Chrom 5» с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме. Использовали стеклянные колонки длиной 1,2 м и внутренним диаметром 3 мм. Расход газа-носителя (гелий) - 30 см³/мин.

Таблица 1

Параметры пористой структуры и термическая устойчивость сорбентов

Сорбент	$S_{уд}$, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Размер пор, нм	T_{max} , °C
Силипор 200	200	0,91	17	-
Силипор 200 + ацетилацетонат никеля	173	0,71	16	300
Силипор 200 + этилацетоацетат никеля	169	0,70	16	210
Силипор 200 + малонат никеля	174	0,78	14	220

Основными определяемыми из эксперимента величинами являлись удельные объемы удерживания, отнесенные к единице поверхности адсорбента $V_{g,l}$, которые при малых объемах вводимой пробы представляют собой константы Генри адсорбции $K_{l,c}$ (см³/м²) [5]. Термодинамические характеристики адсорбции $\bar{q}_{dif,1}$ и $\Delta\bar{S}_{1,c}^0$ рассчитывали, исходя из линейной зависимости [6]:

$$\ln K_{l,c} = \frac{\bar{q}_{dif,1}}{RT} + \frac{\Delta\bar{S}_{1,c}^0}{R} + 1,$$

где $\bar{q}_{dif,1} = -\bar{U}$ - дифференциальная молярная теплота адсорбции, $\Delta\bar{S}_{1,c}^0 = \bar{S}_1^0 - \bar{S}_{g,c}^0$ - изменение стандартной дифференциальной молярной энтропии.

На рис. 1 представлены зависимости логарифма констант Генри адсорбции от обратной температуры на исходном и химически модифицированном Силипоре 200 для бензола и бутанона-2.

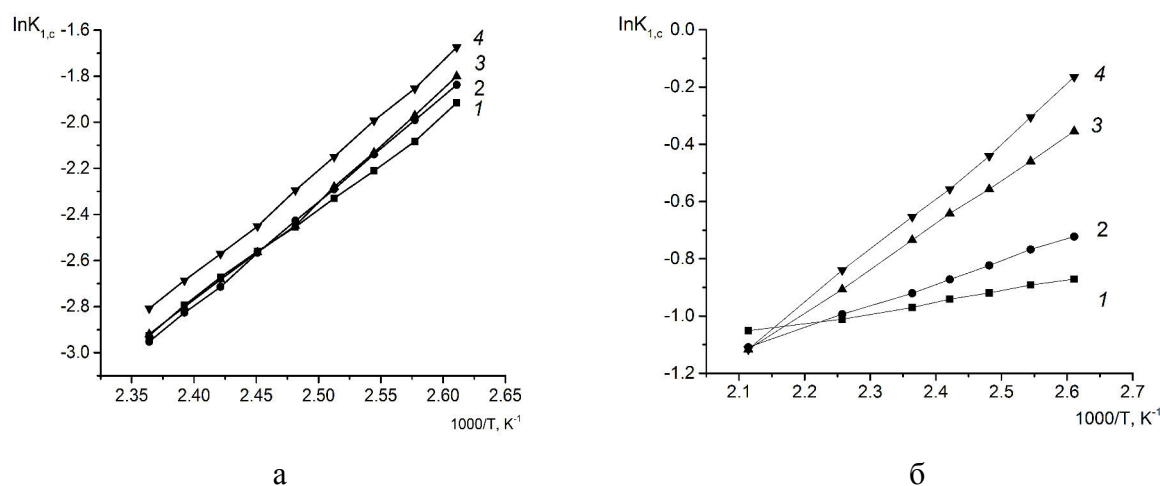
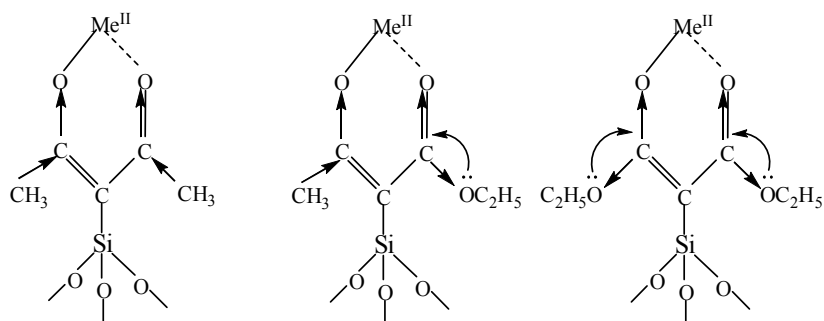


Рис. 1. Зависимости логарифма константы Генри адсорбции бензола (а) и бутанона-2 (б) от обратной температуры на исходном Силипоре 200 (1) и химически модифицированном ацетилацетонатом (2), этилацетоацетатом (3) и малонатом никеля (4)

Для всех адсорбентов наблюдается линейная зависимость между $\ln K_{l,c}$ и $1000/T$ и монотонное уменьшение значений $K_{l,c}$ с ростом температуры. При переходе от исходных к модифицированным адсорбентам в случае адсорбции бензола не наблюдается изменения угла наклона прямой зависимости $\ln K_{l,c}$ от $1000/T$ (рис. 1а). Варьирование природы лиганда в составе модифицирующего комплекса

способствует повышению констант Генри за счет увеличения межмолекулярных π - π -взаимодействий в ряду ацетилацетонат < этилацетоацетат < малонат. Модифицирование адсорбентов хелатами никеля (рис. 16) в случае адсорбции полярных органических соединений (на примере бутанона-2) приводит к изменению угла наклона прямой зависимости $\ln K_{l,C}$ от $1000/T$, что объясняется строением комплексов на поверхности SiO_2 , а также распределением электронной плотности в лигандах и его влиянием на акцепторные свойства металла [7]:



При этом силикагели со слоями этилацетоацетатов никеля отличаются самыми высокими значениями $K_{l,C}$. Аналогичные зависимости наблюдаются для этанола и нитропропана.

В случае n -алканов незначительное увеличение $K_{l,C}$ при близких значениях удельного удерживаемого объема адсорбатов, способного только к дисперсионным взаимодействиям, обусловлено снижением площади удельной поверхности хелатсодержащих адсорбентов в результате модифицирования Силипора 200.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wasiak W. Chemically bonded chelates as selective complexing sorbents for gaschromatography. Silica chemically-modified by n -benzoylthiourea groups // Journal of chromatography A. 1995. – Vol. 690. – № 1. – P. 93–102.
2. Слизов Ю.Г., Гавриленко М. А. Применение внутрикомплексных соединений в газовой хроматографии. – Томск: Изд-во ТГУ. –2000. – 140 с.
3. Bazylak G., Maslowska J. Use of metal complexes for modification of selectivity of stationary phases in gas chromatography // Technologia i Chemia. – 1994. – Vol. 657. – № 51. – P. 139–148.
4. Pakhnutova E.A., Slizhov Yu. G. Synthesis and study of structural and chromatographic characteristics of chelate-containing sorbents based on silica // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2013. – Vol. 86. – Is. 4. – P. 529–533.
5. Кураева Ю.Г., Онучак Л.А., Кудряшов С.Ю. Адсорбционные и селективные свойства адсорбентов CARBOPACK В И Силохрома С-120, модифицированных холестерическим жидким кристаллом // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2007. – Т.7. – № 1. – С. 140–147.
6. Паркаева С.А., Белякова Л.Д., Ревина А.А., Ларионов О.Г. Адсорбционные свойства кремнезема, модифицированного стабильными наночастицами палладия, по данным газовой хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т.10. – № 5. – С. 713–722.
7. Пахнутова Е.А. Синтез и исследование физико-химических свойств газохроматографических сорбентов на основе силикагелей с привитыми хелатами β -дикарбонильных соединений: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2015. – 26 с.